

Foto: Rolf Wegst



# Die faszinierende Nanowelt der Katalyse

## Wie Chemiker störrische Moleküle auf Trab bringen

Von Marcus Knapp und Herbert Over

Seit jeher beschäftigt sich die Chemie mit der Synthese neuer Verbindungen. Ziel dabei ist es, dem Produkt besondere Eigenschaften zu verleihen. Bei dieser „Synthese von Eigenschaften“ spielt die Katalyse eine herausragende Rolle, da rund 80% aller technisch relevanten

Substanzen auf der Basis katalytischer Prozesse hergestellt werden. Die gesamte Biologie ist ebenfalls von katalytischen Prozessen dominiert. So benötigt eine einzige Zelle mehrere Tausend verschiedene Enzyme (= Biokatalysatoren) zur Regulation der vielfältigen Zellvorgänge.

**D**as Fachgebiet Chemie an der Justus-Liebig-Universität Gießen beschäftigt sich heute intensiv mit der Katalyse.

In der Organischen Chemie (Prof. Peter Schreiner) kommt die so genannte Phasentransferkatalyse zum Einsatz. Die Anorganische Chemie setzt Zeolithen als Katalysatoren ein (Prof. Michael Fröba), und Prof. Siegfried Schindler erforscht die selektive Substrat-Oxidation in der homogenen Katalyse. In der Physikalischen Chemie – der ‚Königsdisziplin‘ für die Einen und ein ‚Teufelswerk‘ für die Anderen – kommt die Katalyse in zwei Varianten vor: bei Prof. Jürgen Janek die elektrochemisch unterstützte Katalyse und bei Prof. Herbert Over die Modellkatalyse und Oberflächenchemie.

### Was ist eigentlich Katalyse?

Was eigentlich ist Katalyse? Ein einfacher Vergleich aus dem Umfeld der Biologie soll den Begriff der Katalyse ein wenig veranschaulichen



Abb. 1: Der Katalysator als „Karotte, die einen störrischen Esel auf Trab bringt“.

## Katalytische CO-Oxidation

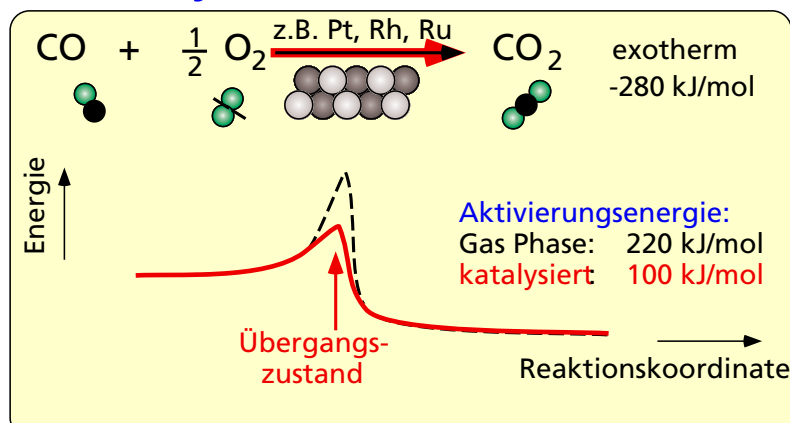


Abb. 2: Potentialdiagramm, das den energetischen Verlauf der CO-Oxidationsreaktion in Abhängigkeit der Reaktionskoordinate qualitativ aufzeichnet: Ausgehend von den Reaktanden (hier CO und O<sub>2</sub>) muss zunächst Energie aufgebracht werden, um zum Übergangszustand zu gelangen. Im Zuge einer Neubildung von Bindungen müssen alte Bindungen gebrochen oder zumindest geschwächt werden. Der Übergangszustand ist daher i. A. energetisch ungünstiger als der Ausgangszustand. Dieser Prozess ist vergleichbar mit dem Erklimmen/Besteigen einer hohen Rutschbahn. Überquert man die Barriere, so erfolgt die weitere Reaktion automatisch – wie das beim „Runterrutschen“ auch der Fall ist.

(Abb. 1): Einen störrischen Esel zum Laufen zu bringen erfordert viel Zeit und Energie. Der Esel lässt sich jedoch möglicherweise überlisten, indem man ihm eine Mohrrübe, die an einer Angel befestigt ist, vor die Nase hält. Die – erfolglosen – Versuche des Esels, die Mohrrübe zu erreichen, führen letztendlich

zu einer – erfolgreichen – Stimulation seines Bewegungsdrangs. Dabei bleibt die Mohrrübe während des gesamten Vorgangs unverändert.

Überträgt man diese Situation auf chemische Reaktionen, so gelangt man sehr schnell zu einer der ältesten Definitionen für Katalysa-

toren, die 1835 von Berzelius eingeführt wurde. Er hielt einen Katalysator für einen Stoff, dessen bloße Anwesenheit eine chemische Reaktion beschleunigt. Diese Definition war lange Zeit heftig umstritten; und Justus von Liebig beispielsweise war einer ihrer prominentesten Gegner, eröffnete sie doch unwissenschaftlichen Interpretationen über das Wesen eines Katalysators Tür und Tor.

Erst 1907 fasste Wilhelm Ostwald den Begriff des Katalysators enger. Demnach ist ein Katalysator ein Stoff (im obigen Bild die Mohrrübe), der eine Reaktion beschleunigt, ohne dabei verbraucht zu werden. Dabei darf der Katalysator durchaus aktiv in die Reaktion eingreifen. Er musste lediglich nach vollendeter Reaktion wieder unverändert vorliegen. Justus von Liebig hat diese bis heute gültige Definition nicht mehr erlebt. Doch es hätte ihn vielleicht verwundert, wenn er geahnt hätte, welche Bedeutung der Katalyse insbesondere an der Justus-Liebig-Universität Gießen, an der er 28 Jahre lang forschte und lehrte, einmal beigemessen würde.

Um die Wirkungsweise eines Katalysators besser zu verstehen, sollen im Folgenden einige Beispiele zur heterogenen Katalyse bespro-

## Zur Bedeutung der Katalyse

Eines der eindrucksvollsten Beispiele, in denen technische Katalyse zum Wohle der Menschheit eingesetzt wird, ist die Ammoniaksynthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren. Dabei wird aus den Elementen Wasserstoff (H<sub>2</sub>) und Stickstoff (N<sub>2</sub>) über einem Eisenkatalysator Ammoniak (NH<sub>3</sub>) gebildet. Ohne die großtechnische Produktion von Ammoniak wäre die heutige Menschheit nicht fähig, ihren Nahrungsbedarf auch nur annähernd zu decken, da Ammoniak der Ausgangsstoff für die Herstellung von künstlichem Stickstoffdünger ist.

1918 erging der Nobelpreis für Chemie an Fritz Haber, jedoch nicht nur wegen dieser technischen Leistung, sondern auch, weil Fritz Haber die zu dieser Zeit immer noch in der Diskussion stehende chemische Thermodynamik erfolgreich einsetzte, um die optimalen Prozessparameter (Druck: 200bar und Temperatur: 500-600°C) vorherzusagen. Dadurch erst war die Ammoniaksynthese in großtechnischem Maßstab möglich. Die technische Umsetzung der Ammoniaksynthese – insbesondere das Aufspü-

ren eines effizienten Katalysators durch Alwin Mittasch – wurde in enger Zusammenarbeit mit der BASF durchgeführt, einer sehr fruchtbaren Kooperation von Hochschule und chemischer Industrie. Justus von Liebig war das Problem der extensiven Landwirtschaft ebenfalls bekannt. Justus von Liebig propagierte den Einsatz von Mineraldüngern, um diesem Problem Herr zu werden.

Trotz der unbestrittenen Bedeutung der Katalyse für die Chemie sind die Grundlagen der (heterogenen) Kataly-

se erst sehr fragmentarisch verstanden. Ein Verständnis der Katalyse auf atomarer Ebene, also in der Nanowelt, hat erst in den letzten drei Jahrzehnten eingesetzt. Dieses Verständnis eröffnet die Möglichkeit, Katalysatoren gezielt für bestimmte Zwecke zu entwickeln (Stichwort: „Katalysator-Design“). Erst 1999 wurde ein neuartiger Katalysator für die Dampfreformierung entwickelt, der ohne dieses grundlegende, auf atomarer Ebene beruhende Verständnis nicht hätte entwickelt werden können.

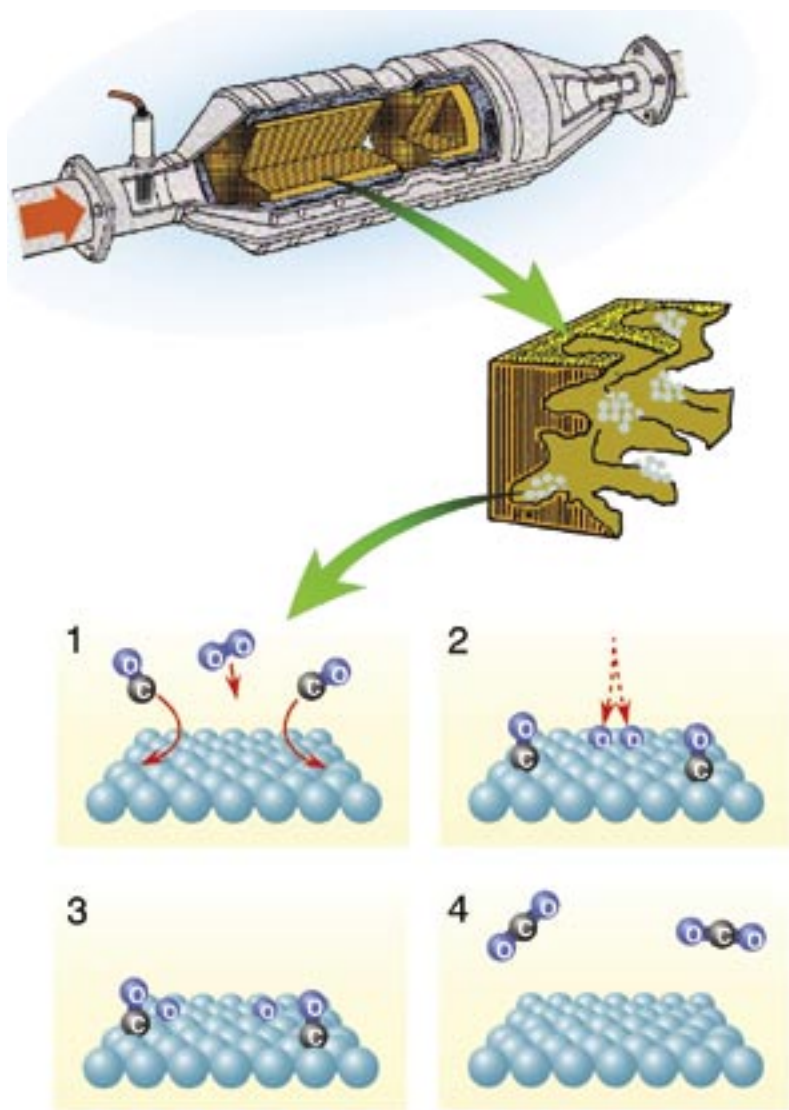


Abb. 3: Übergang von einem Auto-Abgaskatalysator (oben) zu einem Modellkatalysator (unten).

chen werden. Dabei liegt der Katalysator als Feststoff vor, und die chemische Reaktion findet an seiner Oberfläche statt. Die Reaktanden sind Flüssigkeiten oder Gase.

Um wesentliche Einsichten in die elementaren Prozesse an einem Katalysator zu erhalten, sollte die gewählte Reaktion möglichst einfach sein. Eine solche Reaktion bezeichnet man als Modellreaktion. Die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid (CO) zu Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) erfüllt diese Anforderungen. Sie ist eine stark exotherme Reaktion, bei der 280 kJ/mol an Energie (Wärme) frei wird. Dennoch läuft die Reaktion in der Gasphase nicht ab (CO verhält sich „wie ein störrischer

Esel“), da es eine große Aktivierungsbarriere von etwa 220 kJ/mol gibt. Diese Aktivierungsbarriere muss erst überwunden werden, bevor das Produkt  $\text{CO}_2$  entstehen kann. Der Grund für die hohe Barriere ist in der starken internen O-O-Bindung des molekularen Sauerstoffs zu sehen. Damit dennoch die CO-Oxidationsreaktion abläuft, muss zunächst die interne Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung aufgebrochen oder zumindest gelockert werden. Dazu ist der Einsatz eines Katalysators – z.B. Rhodium (Rh), Palladium (Pd) oder Platin (Pt) – notwendig. Der Katalysator macht nichts anderes als die Aktivierungsbarriere herabzusetzen, nämlich

von 220 kJ/mol auf 100 kJ/mol im Falle von Pt (siehe Abb. 2). Unter normalen Bedingungen, wie sie etwa im Auspuff eines Autos vorliegen, kann daher das giftige CO-Gas mit hinlänglich hohem Umsatz zum ungiftigen  $\text{CO}_2$  oxidiert werden. Die heutigen Katalysatoren sind so effizient in der Beseitigung der giftigen Gase CO und NO, dass beispielsweise die Selbstmordrate infolge Autoabgasvergiftung in den letzten Jahren stark zurückgegangen ist.

### Was ist Modellkatalyse?

Zum Verständnis der Elementarprozesse, die bei der heterogenen Katalyse ablaufen, eignen sich reale Katalysatoren aufgrund ihrer Komplexität nicht. Findet man hingegen ein System, das einerseits von seiner Struktur im atomaren Detail bekannt ist, andererseits katalytische Aktivität aufweist, so können an diesem Modellsystem die Elementarschritte einer katalysierten chemischen Reaktion studiert werden. Lassen Sie uns diese Vorgehensweise an einem Beispiel aus der Abgasreinigung verdeutlichen.

Der aktive Katalysator in einem Auto-Abgaskatalysator besteht aus sehr kleinen Metall-Partikeln mit Ausdehnungen im Bereich von einigen Nanometern, die auf einer Oxidunterlage ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ) aufgetragen sind. Die verwendeten Metalle sind Platin (Pt) und Rhodium (Rh). Platin ist für die CO-Oxidation wichtig, während Rhodium für die Reduktion von NO zu  $\text{N}_2$  unerlässlich ist. Ein typischer Autoabgaskatalysator enthält 1-2 g Pt und

Herbert Over, geboren 1959 in Hausen/Westerwald; Diplom in Elektrotechnik (FH Bingen), Studium der Physik und Mathematik an der TU Berlin von 1980 bis 1989; 1991: Promotion in Chemie an der FU Berlin/Fritz Haber-Institut (FHI); 1992 bis 1993: Post Doktoranden-Aufenthalt an der Universität in Milwaukee, USA; mehrere Gastaufenthalte in Italien und in den USA. 1996: Habilitation in Physikalischer Chemie an der FU Berlin; 1993 bis 2001: Leiter der Arbeitsgruppe „Struktur und Reaktivität“ am FHI. 2001: Aufbau einer wissenschaftlichen Service Gruppe am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart. Seit 2002 Professor für Physikalische Chemie an der Universität Gießen und Leiter der Arbeitsgruppe Oberflächenchemie und Modellkatalyse.

JUSTUS-LIEBIG-  
UNIVERSITÄT  
GIESSEN

Prof. Dr. Herbert Over

Physikalisch-Chemisches Institut  
Heinrich Buff Ring 58  
35392 Gießen  
Tel.: 0641/99-34550  
Fax: 0641/99-34559  
email: Herbert.Over@phys.chemie.uni-giessen.de  
[http://www.uni-giessen.de/pci/Homepage\\_Over/](http://www.uni-giessen.de/pci/Homepage_Over/)





Abb. 4: Vergleich eines realen (geträgerten) Katalysators (rechts) mit einem Modellkatalysator, der aus einem Einkristallscheibe besteht (links).

0.2-0.3g Rh. Da beide Metalle sehr teuer sind, ist bereits aus wirtschaftlichen Gründen ein sparsamer Einsatz geboten. Die katalytischen Reaktionen finden ausschließlich an den Oberflächen statt, so dass eine große aktive Oberfläche bei geringem Materialeinsatz gefordert ist. Dies erreicht man durch eine feine Dispersion von Pt und Rh in der Form von Nanopartikeln (Partikelgröße: einige Nanometer, also 10 000 Mal kleiner als ein Haardurchmesser). Die akti-

ve Oberfläche beträgt dann etwa 10m<sup>2</sup>/g. Ist das ganze Metall in einer Kugel oder einem Kubus vereinigt, so wäre die aktive Oberfläche nur 1cm<sup>2</sup>.

Betrachten wir im Weiteren die Umsetzung von CO zu CO<sub>2</sub> auf den Pt-Nanopartikeln als Modellreaktion. Die Pt-Partikel werden von Flächen begrenzt, die i. A. eine möglichst dichte Kugelpackung aufweisen. Eine dicht gepackte Pt(111)-Oberfläche stellt somit ein geeignetes Modellsystem für den Auto-Abgaskatalysator dar (Abb. 3).

Die CO-Oxidation hat große ökologische und ökonomische Bedeutung und ist auch ein schönes Beispiel für die Leistungsfähigkeit der chemischen Industrie. Die Vereinigten Staaten von Amerika – genauer: der Staat Kalifornien – hatten 1970 per Gesetz den erlaubten Ausstoß von CO und unverbrannten Kohlenwasserstoffverbindungen bei Autos limitiert, um die Luftverschmutzung in den großen Städten

wie etwa Los Angeles nachhaltig zu verringern. Ein brauchbarer Katalysator, der dieser Aufgabe genügt hätte, war zu jener Zeit nicht bekannt. Innerhalb von nur wenigen Jahren wurde er allerdings vom grünen Tisch aus bis zur Produktreife entwickelt. Einige Jahre später (1979) wurde dann der jetzige (geregelter) Dreiwege-Katalysator eingeführt, der die erste Generation von Abgaskatalysatoren ablöste und neben der Oxidation von CO und C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> auch die giftigen Stickoxide NO<sub>x</sub> zu N<sub>2</sub> reduzieren kann. Ein solcher Drei-Wege-Katalysator ist heute Standard in jedem Auto mit Ottomotor.

Wenden wir uns nun den mikroskopischen Schritten zu (Abb. 3), um zu verstehen, wie der Katalysator die Reaktionsgeschwindigkeit positiv beeinflusst. Der zugrunde liegende Mechanismus ist nach Langmuir und Hinshelwood benannt (Nobelpreise: 1932, 1956). CO-Moleküle adsorbieren intakt, während die Sauerstoffmoleküle

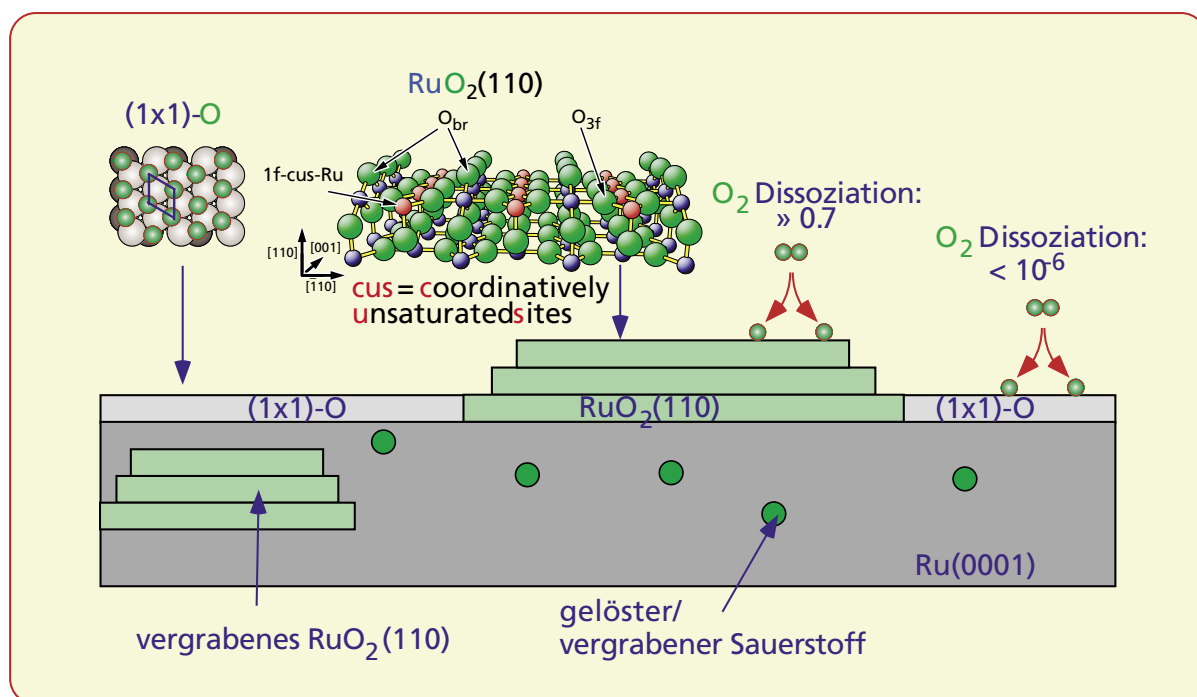


Abb. 5: Verschiedene Sauerstoff-Spezies, die auf einer Metalloberfläche vorkommen können: chemisorbierter Sauerstoff in der (1x1)O-Phase, Sauerstoff im Oxid RuO<sub>2</sub>(110), gelöster/vergrabener Sauerstoff und vergrabenes Oxid.

bei Annäherung an die Oberfläche zerplatzen (dissoziieren) und atomar an die Oberfläche binden (Adsorption). Dieser letzte Prozess ist der eigentliche katalytisch aktive Schritt. Durch seine hohe Mobilität auf der Metalloberfläche kann das CO ein adsorbiertes Sauerstoffatom finden und einen aktivierten Komplex bilden, aus dem heraus das Endprodukt  $\text{CO}_2$  entsteht. Die Aktivierungsbarriere bei einer katalysierten CO-Oxidationsreaktion ist allerdings nicht Null, sondern beträgt immer noch ca. 100 kJ/mol. Diese Restaktivierungsbarriere ist im Wesentlichen durch die Sauerstoff-Metall-Bindung bedingt. Je stärker diese Bindung ist, umso höher ist die verbleibende Barriere und umso ineffektiver ist der Katalysator.

### Der Modellkatalysator Rutheniumdioxid ( $\text{RuO}_2$ )

Nicht nur die reinen Metalle können Katalysatoren sein. Auch die Oxide der Metalle zeigen häufig eine katalytische Aktivität, die meist von der des reinen Metalls abweicht. Besonders deutlich zeigt sich dies im Fall von Ruthenium (Ru). Metallisches Ru ist ein äußerst schlechter Katalysator für die CO-Oxidation. Rutheniumdioxid ( $\text{RuO}_2$ ) zeigt hingegen eine erstaunlich hohe katalytische Aktivität bei der CO-Oxidation.

In der folgenden Photographie (Abb. 4) wird der Modellkatalysator mit dem zugehörigen realen Katalysator verglichen. Auf der linken Seite ist unser Modellkatalysator dargestellt, einem ultradünnen ein-

kristallinen  $\text{RuO}_2$ -Film auf einem Einkristall Ru(0001) (innerhalb eines Einkristalls sind die Atome auf wohl definierten Plätzen angeordnet). Die aktive Oberfläche ist aber nur etwa  $1\text{ cm}^2$  groß. Rechts ist ein ‚real existierender‘ geträgerter Katalysator dargestellt, wie er etwa auch in der Industrie verwendet wird. Hier liegt  $\text{RuO}_2$  in Form von Nanopartikeln mit einem Durchmesser etwa 1 nm vor, die durch ein Trägermaterial gehalten werden. Das bewirkt, dass die aktive Oberfläche sehr groß wird, typisch  $10\text{ m}^2/\text{g}$ , also 100 000 mal mehr als beim Modellkatalysator.

Der Modellkatalysator besitzt im Vergleich zu seinem realen Pendant nur eine sehr geringe Oberfläche, d.h. die Oberfläche stellt nur recht wenige aktive Plätze zur Verfü-





Marcus Knapp, geboren 1966 in Berlin, 1987 bis 2000: Chemie-Studium an der FU Berlin, Diplomarbeit am Fritz Haber-Institut (FHI) in Berlin unter der Leitung von Dr. Herbert Over. Anschließend: Beginn der Doktorarbeit am selben Institut. Seit Anfang 2002 Senior-Doktorand in der Arbeitsgruppe Oberflächenchemie und Modellkatalyse am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen.

gung, an denen die Reaktionen ablaufen können. Im Gegenzug stellt der Modellkatalysator eine wohl definierte Umgebung für die zu untersuchende Reaktion dar.

Die Untersuchungen an Modellkatalysatoren stellen ein ausgesprochen modernes und interdisziplinäres Forschungsgebiet im Umkreis von Chemie/Physik/Materialwissenschaften dar, bei dem moderne experimentelle und quantenchemische Methoden zum Einsatz kommen.

### Präparation von ultradünnen $\text{RuO}_2$ -Modellkatalysatoren

Wie läuft nun die Oxidation einer dicht gepackten  $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche in der Nanowelt ab? Die Sauerstoffchemie einer Ru-Oberfläche ist recht komplex.

Die metallische  $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche nimmt den Sauerstoff aus

der Gasphase zunächst als chemisorbierter Sauerstoff auf. Dabei zerplatzt das Sauerstoffmolekül aus der Gasphase bei Annäherung an die Oberfläche und bildet zwei atomare Sauerstoffatome, die eine starke kovalente Bindung zur Metalloberfläche aufbauen (so genannter chemisorbierter Sauerstoff). Der chemisorbierte Sauerstoff bildet dann mit wachsender Bedeckung verschiedene geordnete Strukturen auf der Oberfläche. Für eine Sättigungsbelegung von chemisorbiertem Sauerstoff bildet sich eine  $(1 \times 1)\text{O}$ -Phase heraus. Diese Phase ist hier in der Aufsicht (Abb. 5) gezeigt. Die Sauerstoffatome sind als grüne Kugeln, die Ru-Atome der metallischen Unterlage als graue große Kugeln dargestellt. Es gibt genau so viele Sauerstoffatome wie Metallatome an der Oberfläche. Mit dem Erreichen der Sättigungsbelegung nimmt die Wahrchein-

lichkeit, dass weiterer Sauerstoff auf der Oberfläche chemisorbiert, dramatisch ab. Von einer Million Sauerstoffmolekülen, die auf die Oberfläche auftreffen, wird nur noch im Mittel ein einziges eingebaut (Haftkoeffizient:  $10^{-6}$ ). Zum Teil liegt dieser im Volumen gelöst vor, darüber hinaus bilden sich aber auch kleine Domänen von Oxid ( $\text{RuO}_2$ ) auf der Oberfläche.

Die atomare Struktur des Oxids ist in Abbildung 5 als Kalottenmodell ebenfalls dargestellt. Da der Haftkoeffizient auf den Oxidinseln sehr hoch ist, wird nun der Sauerstoff nahezu ausschließlich über die Oxiddomänen aufgenommen. Der Sauerstoff lässt die Oxidinseln explosionsartig in die Breite wachsen, d.h. das Fortschreiten der Oxidbildung wird durch das bereits gebildete Oxid selbst beschleunigt. Man spricht von einer autokatalytischen Reaktion. Darüber hinaus ist es möglich, die Oxid-Domänen mit CO oberflächlich so zu reduzieren, dass diese mit einer geschlossenen Ru-Metallschicht bedeckt werden. In diesem Fall spricht man von einem „vergrabenen“ Oxid.

Zunächst einige Worte zur Struktur von  $\text{RuO}_2$  (Abb. 6). Rutheniumdioxid kristallisiert in der so genannten Rutilstruktur genau wie das bekanntere Titandioxid. Im Volumen sind die Metallatome, hier blaue Kugeln, von sechs nächsten Sauerstoffatomen (grüne Kugeln) umgeben. Die Sauerstoffatome hingegen sind jeweils von drei Ru-Atomen umgeben. An der Oberfläche wird die Fortsetzung dieser regelmäßigen Struktur jedoch unterbrochen. Damit besitzen die unmittelbar an der Oberfläche liegenden Atome eine andere Umgebung als jene im Volumen. Die Ruthenium-Atome sind an der Oberfläche nur noch von fünf Sauerstoff-Atomen umgeben ( $\text{Ru}_{\text{cus}}$ ) und ein Teil der Sauerstoffatome (Brückensauerstoff,  $\text{O}_{\text{br}}$ ) nur noch von zwei Ruthenium-Atomen. An der Oberfläche gibt es also spezielle Atome, die die Wechselwirkung mit der Gasphase bestimmen. Das heißt sowohl die Brückensauerstoffe als auch die cus-Ru-Atome besitzen eine freie Bindung (Valenz), die senkrecht

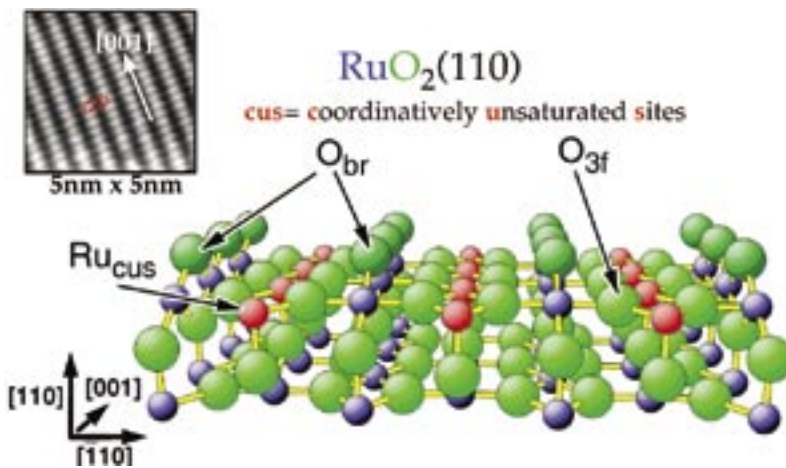


Abb. 6: Die atomare Struktur von Rutheniumdioxid entlang der (110) Orientierung. Die grünen Bälle stellen Sauerstoff (O) dar und die kleinen roten und blauen Atome sind Ruthenium (Ru)-Atome. Die Bindungen zwischen dem Sauerstoff und den Metallatomen (Ru) sind durch gelbe Stäbe symbolisiert. Zum Vergleich ist auch eine Rastertunnelmikroskop (RTM)-Aufnahme mit atomarer Auflösung dargestellt. Die Reihen von weißen Perlschnüre im RTM-Bild sind die Reihen von Sauerstoffatomen, die aus der Oberfläche heraus schauen ( $O_{br}$ ). Hell bedeutet im RTM-Bild, dass die Atome weiter aus der Oberfläche heraus schauen. Das entspricht genau dem, was wir von dem Strukturmodell erwarten würden.

von der Oberfläche wegzeigen und für Reaktionen mit Molekülen aus der Gasphase bereit stehen. Mit den freien Valenzen, sprich ‚Bindungs-ärmchen‘, greifen die Oberflächenatome nach Molekülen aus der Gasphase und binden sie auf die Oberfläche (Adsorption).

#### Die CO-Oxidation auf $RuO_2(110)$

Die Untersuchungen zur CO-Oxidation auf  $RuO_2(110)$  sind eine Erfolgsgeschichte, in der gerade das enge Zusammenwirken von Theorie und Experiment die entscheidenden Durchbrüche im Verständnis der mikroskopischen Schritte auf diesem oxidischen Modellkatalysator ergeben haben.

Im Folgenden sei der Reaktionsverlauf der CO-Oxidation auf einer Rutheniumdioxid- (110)-Oberfläche im Einzelnen diskutiert. Zuerst ad-



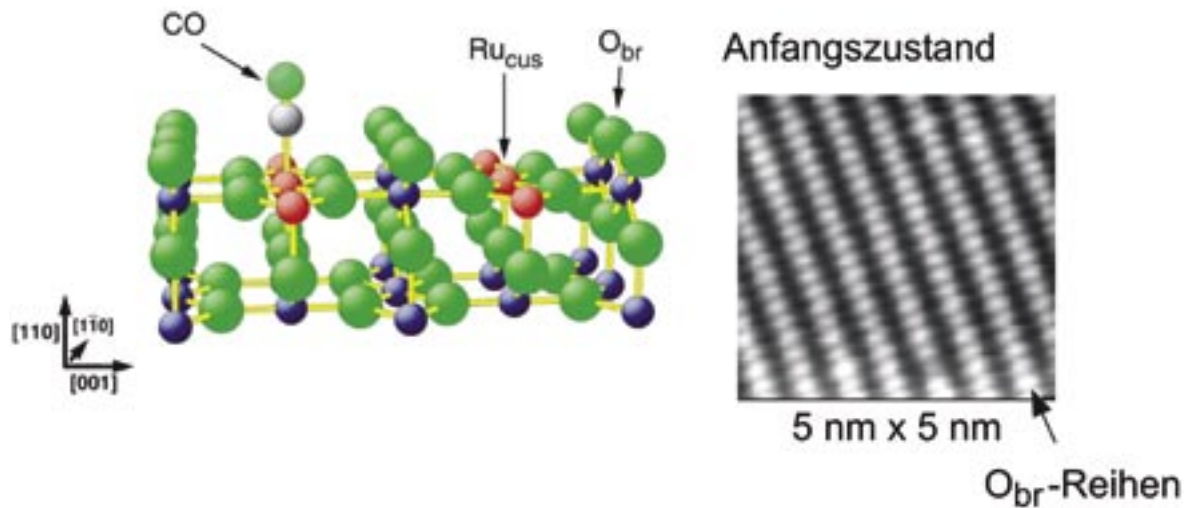


Abb. 7: Eine RTM-Aufnahme von der  $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche bildet die Brückensauerstofffreien  $\text{O}_{\text{br}}$  (helle Perlenschnüre) atomar ab. Wird die Oberfläche mit CO begast, dann sitzt das CO-Molekül zunächst über den cus-Ru-Atomen.

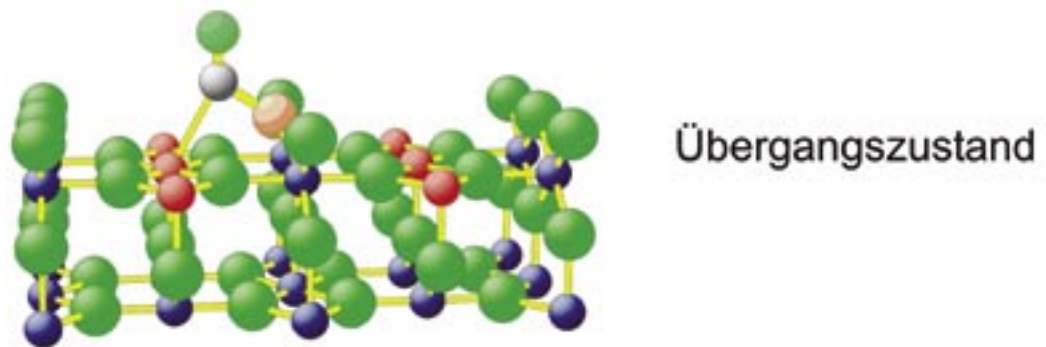


Abb. 8: Im Übergangszustand geht das adsorbierte CO schon eine schwache Bindung mit dem benachbarten Brückensauerstoffatom (orange Kugel) ein, ohne seine Bindung zur Unterlage (cus-Ru-Atom, rote Kugel) zu lösen.

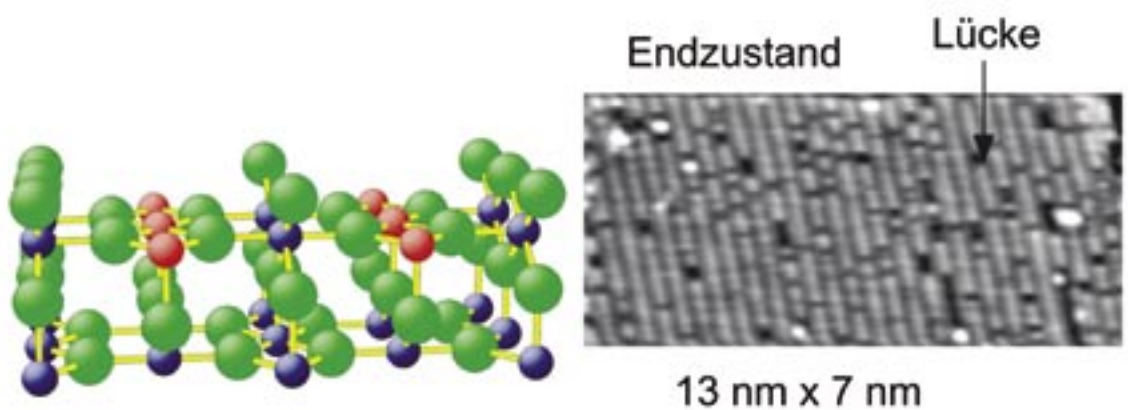


Abb. 9: Aus dem Übergangszustand heraus wird schließlich  $\text{CO}_2$  gebildet. Die so entstandenen Lücken in den Sauerstoffreihen können wiederum mit dem RTM abgebildet werden (dunkle Löcher in den hellen Sauerstoffreihen).

sorbiert ein CO-Molekül aus der Gasphase auf der RuO<sub>2</sub>-Oberfläche (Abb. 7). Im Rastertunnelmikroskop (RTM)-Bild (rechts) sind die Brücken-Sauerstoffatome O<sub>br</sub> der reinen RuO<sub>2</sub>(110) Oberfläche gut als helle Perlenstränge zu erkennen.

Der Übergangszustand zeigt das CO-Molekül, das sich einem Brückensauerstoffatom (Abb. 8; im Modell orange dargestellt) nähert. Bei diesem Annähern lockern sich sowohl die Bindungen des CO-Moleküls als auch die Bindungen des Brücken-Sauerstoff zu seinen Nachbaratomen. Gleichzeitig entsteht eine anziehende Wechselwirkung zwischen dem CO-Molekül und dem Brückensauerstoff. Bewegt sich nun das CO-Molekül noch ein wenig weiter auf den Brückensauerstoff zu, so reagieren CO und O zu CO<sub>2</sub> ohne weitere Aktivierung.

Nachdem das entstandene CO<sub>2</sub>-Molekül die Oberfläche verlassen hat (Abb. 9), erkennt man im RTM-Bild, dass die hellen Perlenstränge an einigen Stellen unterbrochen sind. Dies sind die leeren Oberflächenplätze, auf denen sich die nun abgereagierten Brückensauerstoffatom O<sub>br</sub> befunden haben.

Diese einzelnen mikroskopischen Schritte sind noch einmal schematisch in Abbildung 10 zusammengefasst. Der zugrunde liegende Mechanismus geht zurück auf den Vorschlag von Mars van Krevelen. Danach adsorbiert CO auf der Oberfläche auf den unterkoordinierten Ru-Atomen und reagiert mit einem Brückensauerstoff aus dem Oxid zu CO<sub>2</sub>. Dieser Prozess hinterlässt eine Vakanz im Katalysator. Gleichzeitig findet Sauerstoffadsorption aus der Gasphase statt. Das Sauerstoffmolekül aus der Gasphase zerplatzt bei Annäherung an die Oxidoberfläche und füllt schließlich die bei der CO-Oxidation entstandenen Sauerstofflücken wieder auf. Der Katalysator ist nach der Oxidation von CO unverändert, genau wie das Oswald 1907 gefordert hat. Im nächsten Abschnitt werden wir daher die Wechselwirkung von Sauerstoff mit der RuO<sub>2</sub>(110)-Oberfläche genauer beleuchten.

### Wechselwirkung von Sauerstoff mit RuO<sub>2</sub>

Wird die RuO<sub>2</sub>(110)-Oberfläche bei Raumtemperatur mit zusätzlichem Sauerstoff begast, erkennt man im RTM-Bild (Abb. 11) deutlich zusätzlichen Sauerstoff zwischen den Perlensträngen O<sub>br</sub> als weiße Punkte, die die zuvor dunklen Reihen teilweise ausfüllen. Dabei handelt es sich um atomaren Sauerstoff, der senkrecht über den unterkoordinierten *cus*-Ru-Atomen plazierte ist (on-top-Sauerstoff in Abbildung 11 unten). Es fällt auf, dass diese

Sauerstoffatome immer in Vielfachen von zwei gruppiert sind, was zusätzlich Hinweise auf den Mechanismus der Dissoziation (Zerplatzen) des Sauerstoffs auf der Oberfläche gibt.

Zunächst adsorbiert Sauerstoff aus der Gasphase molekular auf der Oberfläche und zwar liegend zwischen zwei unterkoordinierten Ru-Atomen. Aus diesem Zustand heraus zerplatzt er dann. Er bildet starke Bindungen zum Ru auf zwei benachbarten unterkoordinierten Ru-Atomen. Die paarweise Anordnung der Sauerstoffatome erkennt man direkt im RTM Bild.

### Lust auf mehr?

Molekulardynamische Rechnungen ergeben ein tieferes Verständnis der elementaren Reaktionsschritte in der CO-Oxidation



Abb. 10: Der Mechanismus, der die Reaktion von CO und Sauerstoff zu CO<sub>2</sub> auf einem Oxidkatalysator beschreibt, ist nach Mars van Krevelen benannt.

## Mars-Van Krevelen Mechanism

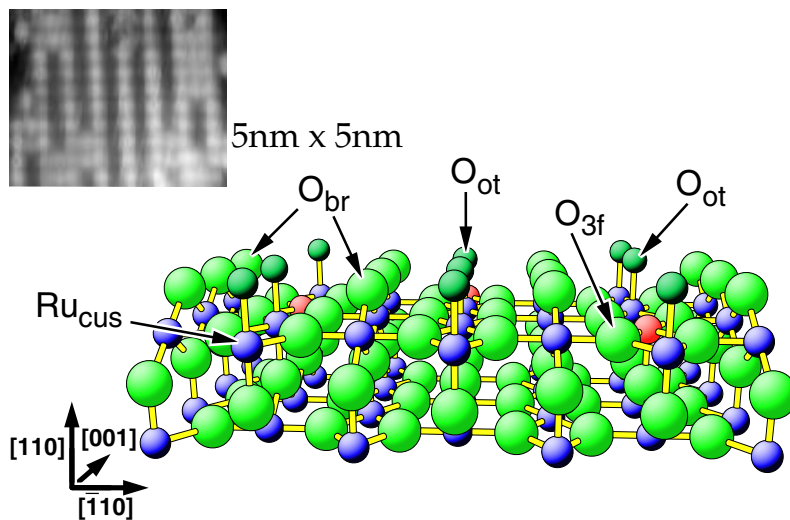
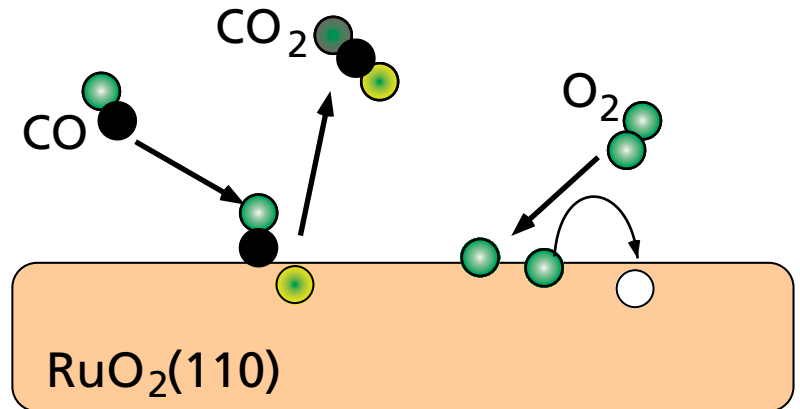


Abb. 11: Der schwach gebundene on-top-Sauerstoff (O<sub>ot</sub>) ist oberhalb der Ru-Atome an der Oberfläche gebunden. Im RTM kann dieser Sauerstoff sichtbar gemacht werden. Er tritt immer paarweise auf und liegt zwischen den hellen Perlschnüren der Brückensauerstoffatome (O<sub>br</sub>).

auf RuO<sub>2</sub>(110). Illustrative Filmsequenzen bezüglich der katalytischen CO-Oxidation liegen auf dem Netz und können unter der WEB-Seite: [www.aps.iki/movies](http://www.aps.iki/movies) abgespielt werden. Weitere Informationen und Originalarbeiten können über unsere WEB-Seite [www.uni-giessen.de/pci/Homepage\\_Over/](http://www.uni-giessen.de/pci/Homepage_Over/) abgerufen werden.

Für den Modellkatalysator Rutheniumdioxid konnten also die mikroskopischen Elementarschritte bei der Wechselwirkung mit CO (CO-Oxidation zu CO<sub>2</sub>) und Sauerstoff somit vollständig aufgeklärt werden. Das Potential dieses Modellkatalysators ist damit aber noch lange nicht erschöpft. Es stellt sich die Frage, wohin die weitere wissenschaftliche Reise gehen soll.

### Quo Vadis?

Im Allgemeinen ist ein guter Oxidationskatalysator unter reduzierenden Bedingungen auch ein guter Reduktionskatalysator. Das möchten wir in Zukunft untersuchen. Dieses Projekt ist von besonderer Bedeutung für den Zukunftskatalysator in „Magerautos“, also Autos, die 3l Treibstoff auf 100km verbrauchen. Da Magerautos bei hohem Sauerstoff-Partialdruck arbeiten, ist eine effektive NO-Reduktion mit heutigen Katalysatoren kaum möglich. Das aktive Katalysatormaterial Rhodium oxidiert leicht unter diesen Bedingungen und vergiftet daher den Katalysator.

Zum Schluss sei es erlaubt, auch die Gretchenfrage zu stellen: Wozu die Modellkatalyse? Es ist richtig, dass alle bisherigen Katalysatoren durch mühselige Reihenuntersuchungen gefunden wurden. Der Eisenkatalysator zum Beispiel im Haber-Bosch-Verfahren war Eisen aus Schweden, und nur dieses Eisen wies die erforderlichen katalytischen Eigenschaften auf. Mit den modernen Untersuchungsmethoden der Oberflächenchemie weiß man heute recht genau, was Eisenerze aus Schweden gegenüber anderen Eisenerzen auszeichnet und worauf die eigentliche katalytische Wirkung beruht. Solches Wissen wird den Studierenden heute im Chemiestudium vermittelt, so dass dieses Wissen dann auch mittelbar auf die chemische Industrie zurückwirkt.

Aber es gibt auch Beispiele, in denen ab-initio neue Katalysatoren entwickelt wurden, wie das etwa in einer fruchtbaren Zusammenarbeit zwischen der Technischen University in Lundby/Kopenhagen und der Firma Halder Topsoe (ein international bekannter Katalysatorhersteller und Hersteller von ganzen Produktionsstätten) in einzigartiger Wei-

se vorgeführt wird. Eine vergleichbare Zusammenarbeit zwischen Industrie und Hochschule im Bereich der Katalyseforschung zeichnet sich in Deutschland jedoch keineswegs ab, da die Partikularinteressen von Industrie – Patentgeheimnisse, insbesondere wenn ein Projekt schon sehr nahe an der Produktreife ist – und Hochschule – Vermehren von Wissen und Publikation der Resultate – zu unterschiedlich sind, als dass diese Lücke überbrückt werden kann. Das soll aber keineswegs bedeuten, dass die Ergebnisse der Hochschulforschung nicht direkt bis zur Produktreife umgesetzt werden könnten. Hier könnten Venture Firmen direkt aus dem Hochschulbereich eine adäquate Plattform sein. •